УДК 541.18.02

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИНОМ

А.В. Вегера, А.Д. Зимон

Московский государственный университет технологии и управления
E-mail: andrhim@mail.ru.

Путем восстановления нитрата серебра боргидридом натрия синтезированы наночастицы серебра в широких диапазонах исходных концентраций реагентов. Проведено обширное физико-химическое исследование синтезированных наносистем. Рассмотрена стабилизирующая способность кислотной желатины в исследуемых системах. Построена диаграмма состояния в координатах: исходная концентрация нитрата серебра – концентрация желатина.

1. Введение

Получение стабильных концентрированных водных дисперсий с заданными физико-химическими свойствами на базе наночастиц серебра является необходимой стадией при создании наноструктурных материалов, применяемых в микроэлектронике, электрохимии, при синтезе оптико-электронных сенсоров, пигментов др. В связи с бактерицидными свойствами ионов серебра его нанодисперсии могут служить основой для создания новых классов бактерицидных препаратов, различного рода лекарственных веществ.

Главным вопросом остается возможность получения дисперсной системы с требуемой устойчивостью во времени и к действию внешних факторов. В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза наночастиц серебра на устойчивость нанодисперсий серебра. Для характеристики свойств синтезированных нанодисперсных систем серебра использовался ряд методов, в том числе просвечивающая электронная микроскопия. Компьютерный анализ полученных изображений наночастиц дал возможность получить распределение частиц по размерам при различных условиях проведения синтеза. Атомно-абсорбционная спектроскопия позволила определить концентрацию ионов серебра в системах; оптические свойства нанодисперсий серебра изучали спектрофотомерическим методом. Используя ком-

бинацию названных выше методов, нами была построена диаграмма состояния золя наночастиц серебра. Устойчивость систем определялась при варьировании двух параметров: исходной концентрации ионов серебра в реакционной смеси и концентрации желатины в дисперсионной среде.

2. Экспериментальная часть

Синтез наночастиц серебра проводился путем восстановления водного раствора нитрата серебра. Процесс протекает по следующей схеме:

$AgNO_3$+[восстановитель]→наночастицы серебра.

В работе использовался нитрат серебра марки «хч» (ОАО «Реахим»). Для повышения достоверности построения диаграммы состояния системы в препарате было определено содержание металла гравиметрическим методом. Для этого три навески массой 1 г исходной соли нагревали в тиглях при температуре 80 °С до постоянной массы в вакуумном шкафу. Масса образцов измерялась с точностью $1{\cdot}10^{-4}$ г. Используя полученные данные, было рассчитано содержание нитрата серебра в исходном препарате, равное 83,0 %. Полученные данные были подтверждены методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

В качестве восстановителя использовался боргидрид натрия (ОАО «Реахим») марки «хч» без дополнительной очистки, окисляющийся в результате реакции до бората. Предполагается следующая схема протекания химической реакции:

$$2AgNO_3+2NaBH_4+6H_2O \rightarrow 2Ag+7H_2\uparrow+2NaNO_3+2H_3BO_3$$

В качестве стабилизатора наночастиц серебра использовалась кислотная желатина марки «фото А» без дополнительной очистки, с изоэлектрической точкой 4,9 и средневзвешенной молекулярной массой 94 кДа.

Во всех экспериментах использовалась бидистиллированная вода.

3. Физико-химические свойства наночастиц серебра. Обсуждение результатов

Свойства коллоидного раствора, в том числе и наночастиц серебра, определяются возможностью коагуляции и перекресталлизации, т. е. агрегативной устойчивостью, а также седиментационной устойчивостью [1, 2] и возможностью их окисления кислородом воздуха.

Анализ литературных данных показал [1–4], что для описания устойчивости нанодисперсии серебра во времени могут быть использованы несколько методов. Метод визуального наблюдения за системой может дать предварительные и общие закономерности относительной устойчивости исследуемой дисперсии. Может быть зафиксировано изменения окраски системы и/или образования осадка в ней. Для наночастиц серебря цвет систем от красного (желто-коричневого) меняется до серого и даже черного. Визуальный метод наблюдения может сыграть определяющую роль при исследовании седментационной устойчивости. К надежным инструментальным методам относится оптический, основанный на измерении спектра поглощения, рис. 1.

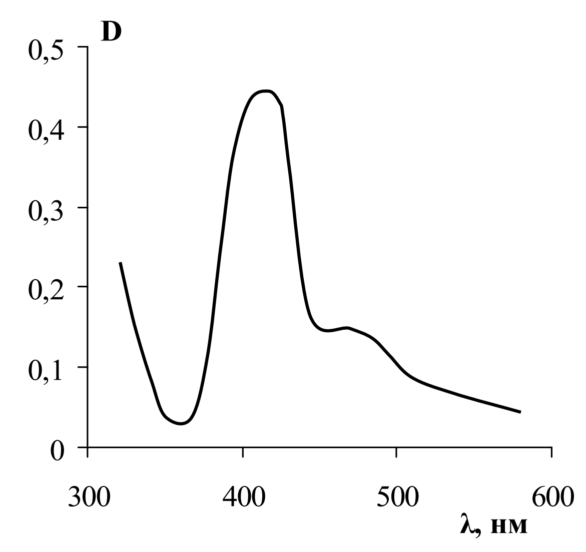


Рис. 1. *Спектр поглощения нанодисперсии серебра, полученный при концентрации желатины 0,5 % и исходной концентрации ионов серебра $2{\cdot}10^{-4}$ М, 293 К, рН=8,0, спустя 24 ч после синтеза*

Анализируя спектры поглощения, можно предположить о возможности коагуляции и перекристаллизации при появлении дополнительной полосы поглощения на зависимости оптической плотности от длины волны или нового максимума в длинноволновой части спектра [7, 8[.

Агрегативную устойчивость можно охарактеризовать при помощи метода электронной микроскопии. Он позволяет получить распределение частиц по размерам и формам, а также дает представление о расположение наночастиц в пространстве (несвязанные, коагулированные), рис. 2.

В изучаемой системе возможны несколько путей разрушения нанодисперсии, а именно, из-за окисления металлических частиц, которое сопровождается их растворением, агрегация, а также седиментация.

Нами был синтезирован широкий спектр золей серебра в интервале исходных концентраций $1{\cdot}10^{-5}$ до $2{\cdot}10^{-3}$ моль/л. Приведем результаты исследований физико-химических свойств синтезированных наносистем серебра. Прежде всего, с ростом исходной концентраций ионов серебра наблюдается увеличение размера образующихся наночастиц и диапазона их распределения по размерам: от 3...9 нм для концентрации ионов серебра $1{\cdot}10^{-5}$ моль/л до 5...50 нм, соответственно, при концентрации $2{\cdot}10^{-3}$ моль/л. В зависимости от исходной концентрации реагента (нитрата серебра), синтезированные нанодисперсии металлического серебра в интервале концентраций от $1{\cdot}10^{-5}$ до $1{\cdot}10^{-4}$ моль/л имеют характерные особенности. Цвет раствора в

течение 10...14 сут. изменяется от красного до желтого. Спустя 3 ч после синтеза наночастицы имеют размер от 3 до 9 нм, а распределение частиц по размерам имеет вид, определяемый в научной литературе как нормальный. По истечении 48 ч распределение наночастиц по размерам изменяется. Частицы размером 9 нм составляют 48 %. За счет агрегации и перекристаллизации число частиц уменьшается от $(7,5\pm0,8)\cdot10^{14}$ до $(1,1\pm0,5)\cdot10^{14}$ частиц/л, т. е. примерно в 7 раз.

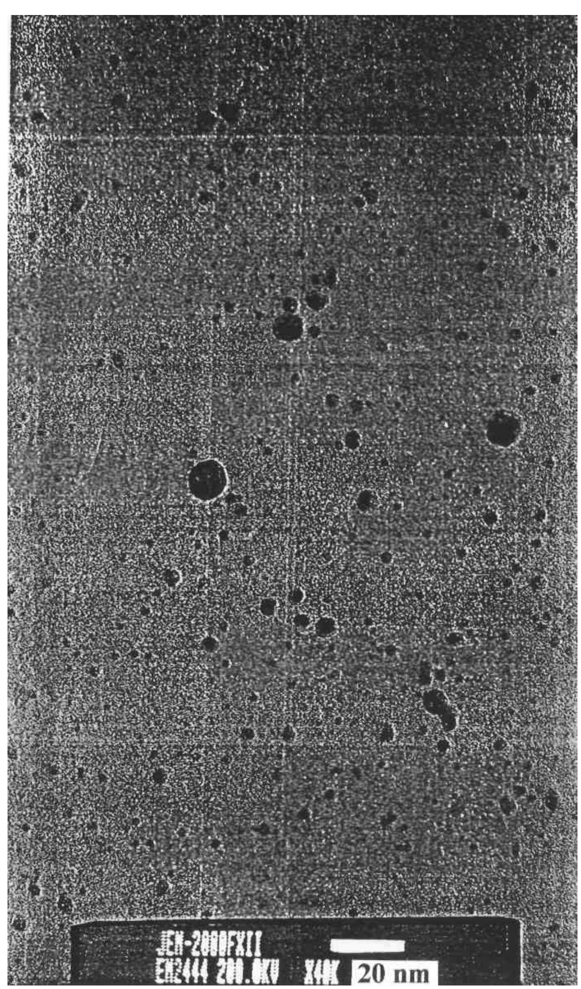


Рис. 2. Изображения наночастиц серебра в желатине, полученные методом электронной микроскопии. Исходная концентрация нитрата серебра $2\cdot10^{-5}$ М, желатина 0,5 %. Спустя 3 ч после синтеза

При исходной концентрации серебра $2\cdot10^{-4}$ до $3\cdot10^{-4}$ моль/л диаметр наночастиц изменяется в пределах от 5 до 40 нм. Содержание наночастиц диаметром 15 нм составляет около 23 %. Через три месяца распределение частиц по размерам изменяется, но не существенно. Диапазон размеров составляет 5...50 нм. Наиболее вероятное значение диаметра составляет 20 нм (их 18 %). Концентрация частиц снижается с $(5,7\pm0,6)\cdot10^{14}$ до $(2,1\pm0,5)\cdot10^{14}$, т. е. примерно в 2,5 раза. Система в большей степени агрегативно более устойчива, чем предыдущая.

При исходной концентрации ионов серебра $2\cdot10^{-3}$ моль/л первоначальное распределение наночастиц по размерам асимметричное. Диаметр наночастиц варьируется от 5 до 50 нм при наиболее вероятном значении 30 нм (их 20 %). Образуются коагуляционные структуры (рис. 3), состоящие из крупных асимметричных частиц, и малых, имеющих большую симметрию.



Рис. 3. Изображения наночастиц серебра в желатине, полученные методом электронной микроскопии. Исходная концентрации серебра $2\cdot10^{-3}$ моль/л, желатина 0,0 %. Спустя 3 ч после синтеза

4. Стабилизация наночастиц серебра желатиной

С течением времени происходит агрегация наночастиц. Для усиления агрегативной устойчивости может быть использована желатина. Введение желатины в значительной степени предотвращает агрегацию и снижает средний размер наночастиц (размер частиц в диапазоне от 3 до 17 нм).

Диаграмма состояния устойчивости синтезируемой нанодисперсии серебра характеризуется наличием трех областей, рис. 4.

В области А образуются неустойчивые наносистемы. Разрушение дисперсионных систем в данной области происходит в процессе окисления (растворения) металлических частиц под действием растворенного в дисперсионной среди кислорода.

Область В – область устойчивых систем. В области С системы неустойчивые. Потеря устойчивости происходит за счет коагуляции и последующей седиментации образовавшихся агрегатов.

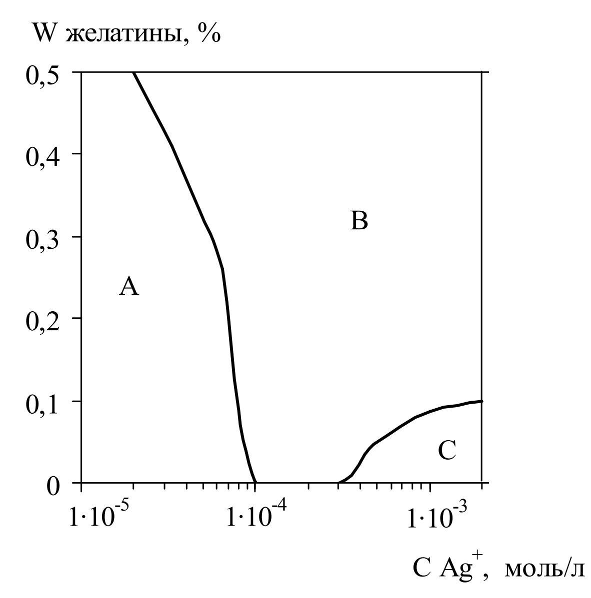


Рис. 4. *Диаграмма состояния золя серебра при 293 К и pH=8,0. Области диаграммы: А) относительно устойчивые дисперсные системы; В) высокоустойчивые дисперсные системы; С) неустойчивые дисперсные системы*

С ростом концентрации желатины устойчивость нанодисперсий серебра к окислению (растворению) возрастает. Определяющую роль играют свойства адсорбционного слоя. Кривая, разделяющая области В и С, характеризует повышение устойчивости системы с ростом концентрации желатины и ионов серебра. Адсорбция желатины в этих условиях (концентрация адсорбата 0,1...0,5 %, при площади адсорбционной поверхности 0,3...0,8 $м^2$ в 100 мл системы), является полислойной [6]. При сгущении массы желатины в адсорбционном слое, ее концентрация может возрастать до 30 %.

Такое изменение содержания желатины в соответствии с её диаграммой состояния системы желатина – вода приводит к образованию геля [7]. Гели желатины обволакивают наночастицы. Адсорбционный слой желатины влияет на процесс массопереноса, установление других градиентов концентраций компонентов системы, в отличие от систем без желатины. Нельзя не учитывать и поверхностно-активные свойства желатины. При её адсорбции снижается межфазное натяжение, что приводит к общей лиофилизации системы.

Устойчивость коллоидной системы наночастиц зависит от исходной концентрации ионов серебра. Для анализа были выбраны две системы, первая при концентрации нитрата серебра $2\cdot10^{-4}$ моль/л, что соответствует получению устойчивой системы (зона В, рис. 4), вторая – $8\cdot10^{-4}$ моль/л агрегативно неустойчивая (зона С, рис. 4).

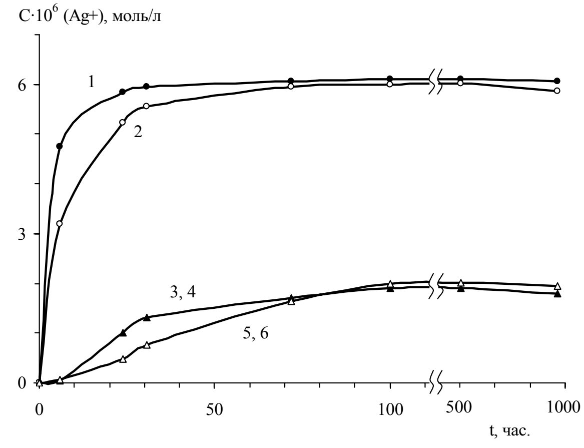


Рис. 5. *Зависимость концентрации ионов серебра от времени хранения образцов нанодисперсии с исходным содержанием ионов серебра 1, 3, 5) $2\cdot10^{-4}$ моль/л и 2, 4, 6) $8\cdot10^{-4}$ моль/л. Концентрация желатина: 1 и 2) 0 %, 3 и 4) 0,1 %, 5 и 6) 0,3 %; 293 К, pH=6,7*

На рис. 5 приводится зависимость концентрации ионов серебра в растворе от времени синтеза наночастиц. В системе без желатина с исходной концентрацией $8\cdot10^{-4}$ моль/л рост содержания ионов серебра (кривая 2, рис. 5) происходит быстрее, чем для системы $2\cdot10^{-4}$ моль/л (кривая 1, рис. 5). Это соответствует общим представлениям о зависимости кинетических параметров химических реакций от исходной концентрации вещества.

Важно отметить, что через 70 ч в обеих системах достигаются равные значения, концентрация Ag^+ $(6,3\pm0,3)\cdot10^{-6}$ моль/л.

Введение в систему желатины приводит к резкому снижению концентрации ионов серебра (примерно в 3,5 раза) как для систем с исходной концентрацией ионов серебра $2\cdot10^{-4}$ моль/л, так и для систем с концентрацией $8\cdot10^{-4}$ моль/л и концентрации желатины 0,1 и 0,3 % (зависимости 3, 5 и 4, 6). Стационарное значение концентрации ионов серебра получено в системах, содержащих наночастицы серебра разных размеров.

Введение в систему желатины также приводит к появлению на начальной стадии участка, на котором не регистрируется присутствие ионов серебра (предел обнаружения $1\cdot10^{-7}$ моль/л). Стационарные значения устанавливаются через 72 ч. В зависимости от исходной концентрации ионов серебра и желатины квазиравновесное значение ионов серебра имеет одно и тоже значение, равное $(1,7\pm0,2)\cdot10^{-4}$ моль/л.

Такое поведение системы, по нашему мнению, обусловлено влиянием адсорбционного слоя желатины, препятствующего процессу окисления металлического серебра.

5. Выводы

1. Проведен синтез наночастиц серебря путем восстановления водного раствора нитрата серебра боргидридом натрия.

2. Методом электронной микроскопии определены размеры и формы синтезированных наночастиц.
3. Получены распределения наночастиц по размерам в интервале исходных концентраций нитрата серебра от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л.
4. Показана возможность стабилизации наночастиц кислотной желатиной.
5. Путем варьирования концентрации желатины получены агрегативно и седиментационно устойчивые нанодисперсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д. Коллоидная химия. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
2. Зимон А.Д., Вегера А.В., Павлов А.Н. Особенности коллоидно-химических свойств наночастиц: Труды XII Междунар. научной конф. – М.: МГУТУ, 2006. – Т. 3. – С. 132–136.
3. Помогайло А.Д. Полимер иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 8. – С. 750–791.
4. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 11. – С. 995–1007.
5. Perner M., Klar T., Glosse S., Lemmer G. Homogeneous line widths of surface plasmons in gold nanoparticles measured by femtosecond pump-and-probe spectroscopy // J. of Luminescence. – 1998. – V. 76, 77. – P. 181–184.
6. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. – М.: Гос. изд-во физ. мат. литературы, 1961. – 464 с.
7. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
8. Липатов Ю.С. Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях// Успехи химии. – 1981. – Т. 1. – № 2. – С. 355–379.
9. Богданчикова Н.Е., Зайковский В.И., Коломийчук В.Н. Коллоидное серебро. Физико-химические свойства и применение. Препринт. – Новосибирск, 1992. – С. 15–30.

УДК 542.883